ÜBER ISOBUTYLOEL,
ein synthetisches Produkt der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds.

Friedrich Wilhelm KALB.

ÜBER ISOBUTYLOEL,

EIN SYNTHETISCHES PRODUKT DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG

DES KOHLENOXYDS.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

im November 1927

von

Friedrich Wilhelm KALB

aus Nürnberg.

Referent: Geh.Rat Dr.H.WIELAND.

Tag der mündlichen Prüfung: 25.Janauar 1928.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit!

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir erlaubt an dieser Stelle

Herrn Professor Dr.Ludwig KALB,

auf dessen Veranlassung diese Arbeit entstand, für die vielen freundlichen Ratschläge zu danken, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zu teil werden liess.

Herrn Geheimrat Prof.Dr.Richard WILLSTÄTTER und

Herrn Geheimrat Prof.Dr.Heinrich WIELAND

gestatte ich mir für das freundliche Entgegenkommen während meiner Studienzeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0062

Inhaltsübersicht.

Seite.

Allgemeines über die Synthese organischer Verbindungen aus Wassergas 1

Herkunft und allgemeine Kennzeichnung des Isobutyloeles 6

Versuche zur Isolierung der in Natronlauge löslichen Anteile 7

Isolierung der laugelöslichen Oele in grösserem Maßstabe 11

Fraktionierte Destillation 14

Prüfung auf phenolische Hydroxylgruppen 19

Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in Form der Laktongruppe 21

Über die Art der vorliegenden Laktone 26

Über die vermutliche Entstehung der Laktone im Isobutyloel 27

Nachweis von Doppelbindungen bei den Laktonen . . 27

Elementaranalysen 30

Oxydationsversuche 34

Veresterungsversuche 39

Chlorierung der Laktone 43

Nachweis von Spuren von Phenolen 44

Die Reaktion mit Phosphormolybdänsäure auf Phenole 48

Zusammenfassung der Ergebnisse 51

Allgemeines über die Synthese organischer Verbindungen aus Wassergas.

In den letzten Jahren hat sich die chemische Technik eingehend mit einem Problem beschäftigt, das für Länder, die arm an Petroleum, aber reich an Kohlen sind, wie vor allem Deutschland, von grösster Bedeutung ist, nämlich mit der Frage der Umwandlung von Kohle in Öl, von festen Brennstoffen in flüssige.

Zu dieser „Verflüssigung der Kohle" sind drei grundsätzlich verschiedene Wege eingeschlagen worden: Die destruktive Destillation der Kohle in Form von Verschwelung, die Hydrierung der Kohle nach dem Bergius-Verfahren und die katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd aus Wassergas.

Die chemische Grossindustrie hat sich zur Erzeugung von flüssigen Brennstoffen, insbesondere von Motortreibmitteln, neuerdings für die Hydrierung der Kohle nach dem Bergiusverfahren entschieden, während die Synthese von Oelen durch die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds nach heutigen Anschauungen für diese Zwecke nicht in Frage kommt, da sie zu teuer arbeitet[1]. Trotzdem spielt letztere bereits seit mehreren Jahren in anderer Richtung eine bedeutende Rolle in der chemischen Industrie, nämlich für die Gewinnung organischer Lösungsmittel, wie Methylalkohol und höhere Alkohole, die besonders in der Lackindustrie Verwendung finden.

---

1) Ztschr.f.angew.Chem. 1927, S.166.

Diese Darstellungsweise von Alkoholen und anderen flüssigen organischen Verbindungen durch Hydrierung des Kohlenoxyds knüpft im Prinzip an die Synthese aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff an. Die Schwierigkeit, festen Kohlenstoff mit gasförmigem Wasserstoff zu verbinden wird dadurch umgangen, dass der Kohlenstoff erst durch teilweise Oxydation in Kohlenoxyd verwandelt und dieses Gas dann mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht wird. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass ein solches Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem aus Koks leicht herstellbaren „ W a s s e r g a s " bereits vorliegt. Bei der Synthese werden aber nicht nur Kohlenwasserstoffe erhalten, sondern auch infolge nicht vollständiger Reduktion des Kohlenoxyds sauerstoffhaltige Flüssigkeiten wie Alkohole, Ester, Ketone und dergleichen.

Die Synthese aus Wassergas gelingt nur bei Anwesenheit von Katalysatoren. Als solche dienen nach den ersten Patenten der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a f a b r i k aus den Jahren 1913/14[1] Asbest mit Kobalt- oder Osmiumoxyd und Aetznatron, oder Magnesia mit Kaliumkarbonat und Zinknitrat. Als Hauptreaktionsprodukte werden flüssige Kohlenwasserstoffe teils gesättigter, teils ungesättigter Natur angegeben, darunter auch Sauerstoffverbindungen wie Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole. Im Jahre 1923 gelang der B.A.S.F. die Herstellung von Methanol[2] im Grossen nach diesem Verfahren. Die genaueren Bedingungen für diese Synthesen wurden aber erst durch die

---

1) D.R.P. 293 787 , 295 202 ., 295 203 ; 1913-14.

2) Chem.Ztg. 49, 464 (1925).

Arbeiten von Fr.FISCHER und H.TROPSCH im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr) bekannt. Danach lassen sich durch verschiedenartige Arbeitsbedingungen sowohl flüssige Kohlenwasserstoffe als auch sauerstoffhaltige Oele darstellen.

S a u e r s t o f f h a l t i g e O e l e[1] werden erhalten bei Verwendung eines Katalysators aus Eisen oder eines anderen Wasserstoff übertragenden Metalls und eines Alkalis z.B. Kaliumkarbonat, über den bei etwa 400-450° unter einem Druck von 150 Atm. gereinigtes Wassergas geleitet wird. Man nimmt an, dass sich durch die Wasserstoff übertragende Wirkung des Metalls aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zunächst F o r m a l d e h y d bildet. Durch H.TROPSCH und O.ROELEN[2] wurde nun festgestellt, dass Formaldehyd in Gegenwart von Basen bei etwa 400° sich derart umsetzt, dass 2 Moleküle Formaldehyd 1 Molekül Methylalkohol und 1 Molekül Kohlenoxyd ergeben. Da man ferner Kohlenoxyd mit Wasser zu Ameisensäure vereinigen kann, ist es wahrscheinlich, dass auch eine Vereinigung mit methyliertem Wasser, also mit Methylalkohol, zu Essigsäure möglich ist. Durch Reduktion von Essigsäure könnte dann Acetaldehyd entstehen, aus dem sich in ähnlicher Weise immer grössere Moleküle bilden könnten.

S a u e r s t o f f - f r e i e O e l e[3] werden erhalten bei Verwendung eines Katalysators aus Kobaltmetall und Chromoxyd bei 270° ohne Anwendung von Druck. Zur Erklärung dieser Synthesen wird angenommen, dass sich das

---

1) Brennstoffchemie 4, 276 (1923); B. 56, 2428 (1923).
2) Abh.z.Kenntnis d.Kohle, 7, 15 (1925).
3) B. 59, 830-31 (1926); B. 59, 832-36 (1926).

anlagert, von Wasserstoff zum Carbid reduziert wird, das dann weiterhin mit Wasserstoff unter Rückbildung des Metalls Kohlenwasserstoffe bildet. Das dem Katalysator zugesetzte Chromoxyd soll dessen Porosität erhöhen. Es entstehen Benzin- und Petroleum-artige Kohlenwasserstoffe, gelegentlich auch kristallisiertes Paraffin.

Analytisch festgestellte Stoffe im Reaktionsgemisch der Wassergassynthese: Im Nachfolgenden sollen nun die Stoffe aufgeführt werden, die nach den Veröffentlichungen von Fr.FISCHER und H.TROPSCH sowie von A.MITTASCH[1)], unter dessen Leitung die katalytisch-systematischen Versuche der B.A.S.F. ausgeführt wurden, bis jetzt in synthetisch aus Wassergas hergestellten Oelen aufgefunden wurden:

1) Alkohole:

Methylalkohol
Aethylalkohol
n-Propylalkohol
iso-Butylalkohol
Amylalkohol
Hexylalkohol
Heptylalkohol
Oktylalkohol

2) Aether und Ester:

Dimethylaether
Methylformiat

3) Aldehyde und Ketone:

Propionaldehyd
n-Butyraldehyd
iso-Butyraldehyd
Aceton
Methylaethylketon
Diaethylketon
Methyl-n-propylketon

---

1) B. 59, 30 (1926).

4) Säuren:

Ameisensäure
Essigsäure
Propionsäure
iso-Buttersäure
Valeriansäure
Capronsäure

5) Kohlenwasserstoffe:

nicht isoliert; Kp. 20°- 300°.

Diese identifizierten Verbindungen sind aber nur ein Teil der wirklich vorhandenen Stoffe. Doch geht nach Fr.FISCHER[1]) die Kondensation der Moleküle nicht beliebig hoch, denn wie das C r a c k i n g - V e r f a h r e n beweist, zerfallen lange Ketten bei hoher Temperatur. Wurde die Synthese z.B. bei 400° durchgeführt, so sind Ketten von mehr als 8 Kohlenstoffatomen, in aliphatischen Verbindungen, nicht zu erwarten.

Im Folgenden soll über die Auffindung zweier neuer Körperklassen in einem aus Wassergas synthetisierten Oel berichtet werden, nämlich über das Vorkommen von L a k t o n e n und P h e n o l e n .

---

1) Brennstoffchemie 4, 283 (1923).

Herkunft und allgemeine Kennzeichnung des Isobutyloeles.

Das Material, dessen Untersuchung den Gegenstand vorliegender Arbeit bildet, war von der I.G. F a r b e n i n d u s t r i e A.G., Ludwigshafen am Rhein zur Verfügung gestellt worden. Es handelte sich dabei um eine bestimmte, innerhalb der Siedegrenzen von 225-250° überdestillierende, „I s o b u t y l o e l" genannte, Fraktion. Sie besteht aus zum Teil noch unerforschten, höher siedenden Oelen, die unter gewissen Bedingungen bei der synthetischen Gewinnung des Methylalkohols aus Wassergas als Nebenprodukt auftreten. Das Material stellt also ebenso, wie der Methylalkohol selbst, ein Produkt der Hydrierung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Katalysatoren dar.

I s o b u t y l o e l ist ein ziemlich dickflüssiges Oel von dunkelgelber Farbe und besitzt einen unangenehmen, anhaftenden, entfernt an Phenylisonitril erinnernden Geruch. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,954 gefunden. Die erneute Destillation unter gewöhnlichem Druck ergab für die Hauptmenge ein Siedegebiet von 170-260°, verlief jedoch nicht ganz ohne Zersetzungserscheinungen. Beim Abkühlen des Oeles tritt keine Entmischung ein; das Oel wird immer dickflüssiger und erstarrt schliesslich bei Temperaturen der flüssigen Luft zu einer spröden, glasartigen Masse. In Wasser von Zimmertemperatur gehen auch bei tagelangem Schütteln keine wesentlichen Mengen in Lösung; kochendes Wasser nimmt beträchtlichere Mengen auf und scheidet beim Abkühlen unverändertes Oel wieder aus. Dagegen lösen Alkohol, Aether, Petrolaether, Benzol

das Oel leicht und mischen sich damit in jedem Verhältnis. Gegen feuchtes Lakmuspapier zeigt das Oel stark saure Reaktion. Durch Ausschütteln mit Sodalösung gelingt es dem Oel a l i p h a t i s c h e S ä u r e n zu entziehen, die etwa 20 Prozent der Gesamtmenge stellen. Viel mehr, nämlich etwa die Hälfte des Gesamtoeles, geht bei Behandlung mit N a t r o n l a u g e in Lösung.

Diese starke Löslichkeit des Oeles in Lauge, ferner der etwas kresolartige Geruch der beim Ansäuern der ätzalkalischen Lösung sich ausscheidenden Stoffe, sowie ihr Kupplungsvermögen mit Diazobenzolsulfosäure erweckte anfangs den Eindruck, als ob das Isobutyloel teilweise aus Phenolen bestehe.

Während nun die Untersuchung der oben erwähnten, schon durch Sodalösung extrahierbaren aliphatischen Säuren von anderer Seite durchgeführt wird bildete die Untersuchung der schwach sauren, nur in Natronlauge löslichen Anteile das enger umgrenzte Ziel vorliegender Arbeit.

Sie führte zu dem überraschenden und interessanten Ergebnis, dass dieser Teil des Isobutyloeles wohl P h e n o l e enthält, jedoch nur in verschwindender Menge, im übrigen jedoch ein Gemisch von Laktonen aliphatischer Oxysäuren darstellt.

Versuche zur Isolierung der in Natronlauge löslichen Anteile.

Um eine quantitative Abtrennung der laugelöslichen von den neutralen Anteilen zu erzielen, wurden Vorversuche mit Laugen verschiedener Konzentrationen ausgeführt. Dabei war es nötig eine Reaktion zu finden, die für einen der beiden Anteile

charakteristisch ist, um die Vollständigkeit der Trennung leicht nachprüfen zu können. Eine solche Reaktion wurde gefunden in der Bildung eines roten, löslichen Azo-Farbstoffes aus dem löslichen Anteil mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung. Diese Reaktion war allerdings anfänglich insofern irreführend, als sie in der Meinung bestärkte, dass lediglich Phenole vorlägen. Um das Auftreten von Emulsionen beim Ausschütteln des Oeles mit Lauge zu vermeiden, musste auf alle Fälle mit kalter Lauge gearbeitet werden, auch erwies es sich als vorteilhaft, das Oel mit Petrolaether oder Aether zu verdünnen.

1.) Behandlung mit 2-prozentiger Natronlauge: 10 ccm Rohoel wurden mit ebensoviel Aether verdünnt und 20 mal mit je 10 ccm 2-prozentiger Natronlauge je etwa 1 Minute lang geschüttelt. Die alkalischen Auszüge wurden jeweils filtriert und einerseits mit Diazolösung, andrerseits durch Ansäuern mit Salzsäure geprüft. Dabei zeigte sich folgendes: Beim Ansäuern trat immer Oelabscheidung ein, die bei der öfteren Wiederholung der Extraktion merklich an Stärke abnahm. Das beim ersten Ausschütteln abgeschiedene Oel roch im Gegensatz zu sämtlichen folgenden Abscheidungen typisch nach aliphatischen Säuren, etwa nach Valeriansäure, während die übrigen mehr teerartigen Geruch aufwiesen. Die Diazoreaktion war bei den 3 ersten Extraktionen sehr stark, nahm dann an Intensität der Färbung etwas ab, blieb aber vom 10ten Extrakt ab weiterhin anscheinend gleich stark. Dieses Verhalten schien anzudeuten, dass es sich bei der Einwirkung von 2-prozentiger Lauge auf das Oel anscheinend nicht nur um eine Salzbildung

handelt, sondern dass nebenher erst noch unter dem Einfluss der Lauge Umlagerungen vor sich gehen, für deren Zustandekommen nicht so sehr die Menge der Lauge, als vielmehr ihre E i n w i r k u n g s - d a u e r eine Rolle spielt. Für einen Versuch in grösserem Maßstab kam diese Art der Aufarbeitung, schon wegen der unverhältnismässig grossen benötigten Flüssigkeitsmengen (für die verdünnte Natronlauge) nicht in Betracht.

2.) Behandlung mit 20-prozentiger Natronlauge:

Wieder wurden 10 ccm Rohoel mit ebensoviel Aether verdünnt und nun jeweils mit 10 ccm 20-prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Während hier der erste Auszug beim Ansäuern reichliche Mengen Oel abschied, gab der zweite schon bedeutend weniger und vom vierten ab entstand nur mehr eine weisse Trübung, die jedoch auch nach 10-maligem Ausschütteln noch in gleicher Stärke beim Ansäuern der Extrakte auftrat. Ebenso blieb auch die Diazoreaktion in gleicher Weise stationär. Weiterhin zeigte es sich hier - im Gegensatz zu den Extrakten mit 2-prozentiger Lauge -, dass der bei der ersten Extraktion erhaltene stark alkalische Auszug sich schon auf Zusatz von Wasser unter Oelabscheidung trübte. Dies beruht auf der, auch bei der Phenolbestimmung in Teeren bekannten[1], störenden Tatsache, dass beim Ausschütteln von Phenolen mit starken Laugen sich immer gewisse Mengen von Neutralolen mitlösen. Da hierbei eine Salzbildung natürlich ausgeschlossen ist, so scheiden sich die gelösten Neutraloele beim Verdünnen wieder ab. Dass eine chemische Bindung hier nicht vorliegt, beweist die Tatsache,

---

1) W.GLUUD und P.K.BREUER, Abhandlungen z.Kenntnis d. Kohle 2, 236 (1917).

dass es gelingt dem ersten Extrakt mit 20-prozentiger Lauge durch längeres Schütteln mit öfters erneuertem Aether den grössten Teil dieser Neutraloele wieder zu entziehen, so dass nach dem Wegkochen des Aethers beim Verdünnen mit Wasser nur noch eine geringe Trübung entsteht. Nach diesen Resultaten verhält sich also 20-prozentige Lauge ebenfalls nicht günstig, denn einerseits verläuft die Extraktion auch hier nicht quantitativ, andererseits werden hier noch Neutraloele mit aufgenommen, die den Extrakt wieder verunreinigen. Trotzdem wurden auch Versuche mit noch stärkerer Lauge ausgeführt.

3.) Behandlung mit 50-prozentiger Natronlauge: In derselben Weise wurden wieder 10 ccm Rohoel mit ebensoviel Aether verdünnt, nun aber mit 50 prozentiger Lauge ausgeschüttelt. Jetzt zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass nach der ersten Ausschüttelung sich die Flüssigkeit ganz scharf in 3 Schichten trennte. Die oberste, gelbe Schicht war oelig. Eine Probe davon wurde mit Natronlauge und Diazolösung geschüttelt. Sie ergab nicht die geringste Rotfärbung mehr. Es lag also ein reines Neutraloel vor, das frei von allen laugelöslichen Bestandteilen war. Eine probeweise ausgeführte, nochmalige Ausschüttelung dieser Schicht mit 50-prozentiger Lauge liess nichts mehr in Lösung gehen, gab auch keinen erneuten Anlass mehr zur Bildung einer dritten Schicht. Die mittlere Schicht der ersten Ausschüttelung war dunkelbraun, stark alkalisch, trübte sich auf Zusatz von Wasser stark infolge Ausscheidung von mitgelöstem Neutraloel, und gab selbst in starker Verdünnung mit Diazolösung eine intensive Rotfärbung. Die unterste Schicht endlich war farblos

und stark alkalisch; die Reaktion mit Diazolösung war hier nur ganz schwach und beim Ansäuern entstand nur eine leichte Opaleszenz, so dass man diese Schicht als ziemlich unveränderte Lauge betrachten kann. Die Bildung der drei Schichten ist so zu erklären, dass die starke Lauge zwar alle sauren Bestandteile in Salze überzuführen, diese jedoch infolge der aussalzenden Wirkung des überschüssigen Alkalihydroxyds nicht mehr zu lösen vermag, so dass sie sich in oeliger Form ausscheiden. In der Anwendung 50-prozentiger Lauge war also eine Methode gefunden, die es gestattet in e i n e r Operation und praktisch q u a n t i t a t i v die laugelöslichen Teile abzuscheiden.

Aber auch hier werden von den Alkalisalzen kleine Neutraloel-Mengen mitgelöst. Ihre Entfernung gelang indessen auf einfache Weise, indem die genannten Oele der mittleren Schicht zunächst durch Schütteln mit verdünnten Mineralsäuren aus der Alkaliverbindung in Freiheit gesetzt und nun erneut, aber mit nur 5-prozentiger Natronlauge öfters und jeweils längere Zeit ausgeschüttelt wurden. Natronlauge dieser Konzentration nimmt dann lediglich die sauren Oele allein auf und lässt beigemengtes Neutraloel gemeinsam mit braunen, harzartigen Stoffen ungelöst zurück. Durch Ansäuren und Ausaethern können aus dem alkalischen Extrakt die laugelöslichen Oele in reiner Form gewonnen werden.

Isolierung der laugelöslichen Oele in grösserem Maßstabe.

Nachdem durch die obigen Versuche der Weg vorgezeichnet war, konnte eine grössere Menge Rohoel zur

Gewinnung der laugelöslichen Oele in Arbeit genommen werden:

1000 g Rohoel wurden zunächst in unverdünntem Zustande durch 3-maliges Schütteln mit je 3000 ccm 10-prozentiger Sodalösung, jeweils einen Tag lang, von Säuren befreit. Aus den vereinigten Sodaextrakten wurden durch Ansäuern und Abblasen mit überhitztem Wasserdampf 200 g Säuren gewonnen. Es hinterblieben 795 g Oel, die nun mit 1700 ccm reinstem Aether verdünnt und mit 850 ccm 50-prozentiger Kalilauge kräftig durchgeschüttelt wurden. Nach kurzem Absitzen trennte sich die Flüssigkeit in drei Schichten. Die oberste Schicht, Neutraloel und Aether, ergab nach dem Abdestillieren des Aethers 420 g Neutraloel. Die unterste Schicht war wasserklar mit einem Stich ins gelbliche. Es waren 600 ccm und eine Titration ergab einen KOH-Gehalt von 49 Prozent. Sie wurde angesäuert und ausgeaethert. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieben nur 2 g einer braunen, harzigen Schmiere, die vernachlässigt wurde. Die mittlere, für uns wesentliche Schicht war dickflüssig, dunkelbraun und wog 838 g. Sie enthält, wie weiter oben bemerkt, die „laugelöslichen" Oelbestandteile in Form ihrer Alkalisalze. Diese wurden mit verdünnter Salzsäure zerlegt, das abgeschiedene freie Oel ausgeaethert und der Aether verdampft. Es hinterblieben 356 g Rohprodukt. Abweichend von dem oben beschriebenen Vorversuch, wurde nun eine weitere Reinigung durch Abblasen des Oeles in Gegenwart von verdünnter Salzsäure mit auf 250° überhitztem Wasserdampf eingeschaltet, was 20 Stunden beanspruchte und zur Abscheidung von 60 g eines nicht flüchtigen braunen, zähen

Harzes führte. Aus dem Wasserdampfdestillat wurden durch Ausaethern 280 g gereinigtes Oel gewonnen. Dieses Oel wurde nun zwecks Entfernung beigemengten Neutraloeles 10 mal mit je 500 ccm 5 prozentiger Natronlauge jeweils 2 Stunden mit der Maschine geschüttelt. Eine Probe des 10ten Auszuges gab beim Ansäuern nur mehr geringe Trübung. Zurückblieben 35 g einer schwarzbraunen, harzigen Schmiere. Die vereinigten alkalischen Extrakte wurden nun mit Talkum vollständig blank filtriert, dann mit conc. Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, die Aetherlösung getrocknet und abgedampft. Es hinterblieben als Rückstand 225 g. Dieses so gereinigte Oel war von dunkelgelber Farbe, löste sich restlos in Laugen jeder Konzentration, in verdünnten in der Kälte äusserst langsam, beim Erwärmen aber rasch klar auf. Die Lösungen in starker Lauge liessen sich beliebig ohne Trübung mit Wasser verdünnen. Gegen feuchtes Lakmuspapier zeigte das Oel schwach saure Reaktion.

Um ein ungefähres Bild über die Zusammensetzung des rohen Isobutyloeles nach den verschiedenen isolierten Hauptanteilen zu gewinnen, seien die Ergebnisse hier noch kurz einmal zusammengestellt:

1000 g Rohoel ergaben:	200 g	Säuren
	420 g	Neutraloel
	2 g	Harze
	356 g	laugelösliches Rohprodukt
	22 g	Verluste
	1000 g	

Bei der vorstehend beschriebenen Reinigung wurde aus 356 g laugelöslichem Rohprodukt erhalten:

225 g reines laugelösliches Produkt
60 g Harz bei der Wasserdampfdestillation
35 g Harz beim Lösen in Lauge
36 g Verlust
356 g

Diese Reindarstellung der laugelöslichen Oele wurde ein paarmal, jeweils vom Rohoel ausgehend, wiederholt und jedesmal zeigte sich die grosse Neigung der Oele zum Verharzen, die sich auch sonst bei jeder mit dem Oel vorgenommenen Operation äussert.

Fraktionierte Destillation.

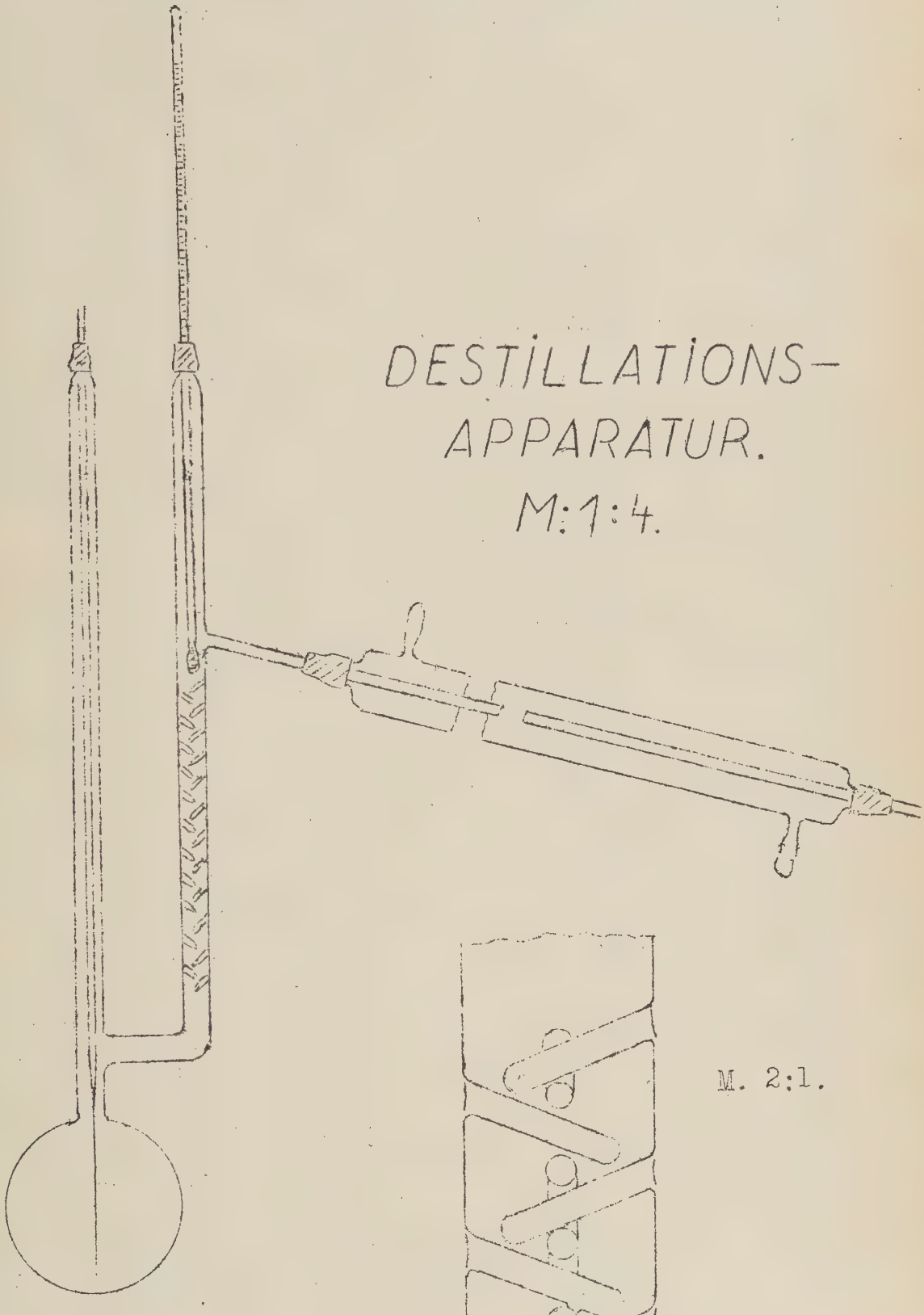
Um in die Natur der laugelöslichen Oele weiter einzudringen, wurde das gereinigte Produkt nun einer sorgfältigen, fraktionierten Destillation unterworfen. Damit bei den zum Teil hohen Siedetemperaturen möglichst wenig Zersetzungen auftreten sollten, wurde die Destillation im Vakuum durchgeführt.

Beschreibung der Destillationsapparatur.

(Siehe Abbildung S.15)

Für die Destillation wurde ein Apparat benützt, bei dem eine etwaige Verunreinigung des Destillationsgutes durch Berührung der heissen Oeldämpfe mit Gummi ausgeschlossen war.

An einen Rundkolben von 500 ccm Inhalt wurde ein 50 cm hoher Gabelaufsatz nach Art der Claisenkolben angeschmolzen. Die oberen Enden der beiden Schenkel waren auf 5 mm verjüngt zur Aufnahme von Kapillare und Thermometer, deren Abdichtung durch übergezogene Gummischlauchstücke erfolgte. An das, das Thermometer tragende Rohr war in 30 cm Höhe ein 70 cm langes Ablaufrohr für das Destillat angeschmolzen. Es diente



DESTILLATIONS-
APPARATUR.
M:1:4.

M. 2:1.

gleichzeitig als Kühler und erhielt daher einen Kühlwassermantel übergeschoben. Um eine möglichst scharfe Fraktionierung zu erzielen, wurde das Steigrohr für die Dämpfe derart mit spiralartig angeordneten, tiefen Einbörtelungen versehen, dass die daran durch teilweise Kondensation der Dämpfe entstehende Flüssigkeit langsam tropfenweise mit den aufsteigenden Dämpfen in Berührung kam. Zur Vermeidung von zu grossen Wärmeverlusten war der ganze Fraktionieraufsatz dicht mit Asbestschnur umwickelt. Um beliebig viele Fraktionen auffangen zu können, wurde eine Lothar-Meyer'sche Hahnvorlage benützt. Die Heizung erfolgte durch ein Oelbad, dessen Temperatur immer 50-70° über der Siedetemperatur der jeweiligen Fraktion gehalten wurde.

Verlauf der Destillation.

Für den nachstehend beschriebenen Destillationsversuch wurden 243 g eines nach der oben beschriebenen Methode - jedoch unter Ausschaltung der Wasserdampfdestillation - hergestellten und gereinigten Präparates von laugelöslichem Oel verwendet. Das Oel war ausserdem noch mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und von Aether durch längeres Erhitzen auf 100° befreit worden. Wegen des Unterbleibens der Wasserdampfdestillation enthielt dieses Präparat verhältnismässig viel Harze, was sich in der Weise bemerkbar machte, dass bei der Destillation ein ziemlich beträchtlicher Rückstand hinterblieb.

Die Hauptmenge des Oeles ging zwischen 100 und 134° über bei einem Vakuum von etwa 12,5 mm Quecksilber. (Genauere Angaben finden sich in Tabelle I, S.17). Dabei hatte es den Anschein, als ob unter den 10 erhaltenen Fraktionen 5 als Hauptfraktionen eine ziemlich einheitliche Zusammensetzung aufwiesen. Dieser Anschein

Tabelle I.

Destillation von 243 g Laktongemisch.

Bezeichnung d. Fraktion	Siedegrenzen °C	Druck in mm	Ausbeute in g	Brechungs-index	Analyse stimmt auf:
1	Vorlauf- 100	11,5	1,5	-	
2	100 - 105	12,0	5,0	1,5053	
3	105	13,0	39,5	-	
a	- 98	11,0	1,0	1,5243	
b	98 - 105	11,0	6,5	1,5208	
c	105 - 109	12,0	7,0	1,5091	
d	109 - 110	12,0	7,5	1,4999	$C_{14}H_{22}O_2$
e	110 - 113	12,0	5,5	1,4923	
f	113 - 117	12,0	5,5	1,4878	
g	Rückstand	-	3,0	-	
4	105 - 116	12,0	5,0	1,4982	
5	116 - 117	12,5	56,0	-	
a	- 109	12,0	1,5	1,5059	
b	109 - 112	12,0	12,0	1,5011	
c	112 - 114	12,0	17,0	1,4943	$C_{12}H_{18}O_2$
d	114 - 117	12,0	12,0	1,4895	
e	117 - 121	12,0	8,0	1,4868	
f	121 - 123	12,0	3,5	1,4863	
g	Rückstand	-	2,0	-	
6	117 - 124	12,5	5,5	1,4898	
7	124	12,0	38,0	-	
a	- 112	10,5	1,5	1,4997	
b	112 - 114	11,5	10,5	1,4922	$C_{14}H_{24}O_2$
c	114 - 117	11,5	9,5	1,4880	
d	117 - 121	11,5	9,5	1,4856	
e	121 - 125	11,5	6,5	1,4858	
f	Rückstand	-	0,5	-	
8	124 - 125	12,0	46,5	1,4859	
a	- 117	11,5	1,5	1,4836	
b	117 - 121	11,5	23,0	1,4842	$C_{12}H_{20}O_2$
c	121 - 125	11,5	7,5	1,4853	
d	125 - 130	11,5	13,5	1,4867	
e	Rückstand	-	1,0	-	
9	125 - 132	13,0	7,5	1,4858	
10	132 - 134	13,0	24,0	1,4879	
a	- 129	12,5	1,5	1,4862	
b	129 - 134	11,5	18,0	1,4871	$C_{12}H_{20}O_2$
c	134 - 136	11,5	4,0	1,4887	
d	Rückstand	-	0,5	-	
11	Rückstand	-	11,0	-	

täuschte jedoch; denn als jede dieser Hauptfraktionen nochmals für sich in entsprechend kleinerem Kolben besonders vorsichtig im Vakuum fraktioniert wurde, ergab sich die auffallende Erscheinung, dass die Siedegrenzen der erstmals zwischen 1 und 2° übergegangenen Hauptfraktionen ganz bedeutend bis auf etwa 10° auseinander rückten, wobei grössere Fraktionen mit enger Siedegrenze überhaupt nicht mehr festgestellt werden konnten.

Aussehen und Geruch der einzelnen Fraktionen.

Während bei der erstmaligen Fraktionierung die einzelnen Fraktionen verschiedentlich leicht gefärbt waren, - es konnten gelbe, rötliche, grüne und violette Färbungen festgestellt werden - , ergab die zweitmalige Fraktionierung durchwegs nur mehr schwachgelbe Oele. Der ziemlich stark anhaftende Geruch der Fraktionen ist unbestimmt teerartig; die untersten Fraktionen bis zu etwa 110° (12,5 mm) zeigen dabei noch einen mehr oder weniger ausgeprägten, kresolartigen Geruch. Der eingangs erwähnte, an Phenylisonitril erinnernde Geruch kommt lediglich den neutralen Bestandteilen des Gesamtoeles zu.

Physikalisches Verhalten der Fraktionen.

Durch starkes Abkühlen wurde die bei gewöhnlicher Temperatur oelige Konsistenz der Fraktionen zähflüssig, bei Temperaturen der flüssigen Luft glasartig fest. Kristallisation konnte auf keine Weise erreicht werden. Von den meisten Fraktionen wurde der Brechungsindex bestimmt (Siehe Tabelle der Fraktionen). Mit steigendem Siedepunkt fallen die Werte des Brechungsindex, um dann schliesslich aber wieder anzusteigen.

Prüfung auf phenolische Hydroxylgruppen.

Wie bereits erwähnt, wurde zu Beginn der Untersuchungen über das Isobutyloel mit der Möglichkeit gerechnet, dass in dem laugelöslichen Oel Phenole vorliegen könnten. Zu solchen Vermutungen gab der etwas kresolartige Geruch und die starke Kupplungsreaktion mit Diazoverbindungen, beides Merkmale des laugelöslichen Rohproduktes, Anlass. Die Prüfung auf phenolische Hydroxylgruppen geschah deshalb besonders eingehend. Sämtliche der nachstehend aufgeführten präparativen Nachweismethoden für Phenole ergaben aber ein n e g a t i v e s Resultat. Lediglich auf Grund von Farbreaktionen liess sich in den meisten der n i e d r i g e r s i e d e n d e n F r a k t i o n e n (100-114° 12,5 mm) ein vermutlich s e h r g e r i n g e r P h e n o l g e h a l t feststellen. Ein späteres Kapitel wird darüber ausführlich berichten.

1.) Die Schotten-Baumann'sche Reaktion: Proben verschiedener Fraktionen wurden in Benzoylchlorid gelöst und unter Umschütteln nach und nach 10-prozentige Natronlauge bis zur völligen Zersetzung des Benzoylchlorids zugesetzt. Ein Reaktionsprodukt konnte nicht festgestellt werden. Ebensowenig wurde eine Einwirkung der Oele auf p-Toluolsulfochlorid in alkalischer Lösung beobachtet.

2.) Phenylisocyanat: In Anlehnung an das durch E.FROMM und H.ECKARD[1] verbesserte Verfahren von F.WEEHUIZEN[2] wurde versucht die aus Phenolen erhältlichen, gut kristallisierenden Phenylurethane herzustellen:

---

1) B. 56, 951 (1923).

2) B. 37, 266 (1918).

6 g einer höher siedenden Fraktion (234-236° 722 mm) wurden 24 Stunden über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und mit 6 g Phenylisocyanat in 40 g über Natrium getrocknetem Tetralin 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die beim Erkalten auskristallisierende geringe Menge von gelblichen Kristallnadeln wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle hatten den Schmelzpunkt 235°, erwiesen sich somit als symmetrischer Diphenylharnstoff, das bekannte, äusserst leicht entstehende Reaktionsprodukt von Phenylcyanat mit Wasser. Die Entstehung des Körpers rührte also offenbar von trotz der sorgfältigen Arbeitsweise anwesenden oder aus der Luft angezogenen Feuchtigkeitsspuren her. Einer der leicht kristallisierenden Phenylcarbamidsäureester war nicht entstanden.

3.) α-Naphtylisocyanat: Nach den Angaben von H.E.FRENCH und A.F.WIRTEL[1] wurde von verschiedenen Fraktionen je etwa 0,25 ccm 5 Minuten lang im Reagenzglas mit etwa 2 ccm α-Naphtylisocyanat erhitzt. Da nach dem Abkühlen keine Kristallabscheidung eintrat, wurde durch Zusatz eines Tropfens einer 1 prozentigen Lösung von Diaethylamin in Aether geimpft und kräftig mit dem Glasstab gerieben. Erst nach 24 Stunden trat eine leichte Kristallabscheidung ein. Die isolierten Kristalle wurden aus Ligroin umkristallisiert und ergaben einen Schmelzpunkt von 255°. Es hatte sich also auch hier mit Spuren von Wasser etwas Dinaphtylharnstoff gebildet, dagegen keiner der viel niedriger schmelzenden Naphtylurethane.

---

1) Journ.Am.Chem.Soc. 48, 1736-38 (1926).
C. 1926, II, 921.

4.) Monochloressigsäure: Nach dem Verfahren von W.STEINKOPF und T.HÖPNER[1] wurden von einer mittleren (222-224° 723 mm) und einer höher (234-236° 722 mm) siedenden Fraktion je 3 g mit 2,3 g Monochloressigsäure und 3 g gepulvertem Aetznatron in der Reibschale verrieben. Die Masse erwärmte sich und wurde flüssig, dann fest, ganz wie bei Anwendung von Thymol, mit dem vergleichsweise ebenfalls ein Versuch gemacht wurde. Während jedoch bei Anwendung von Thymol nach dem Ansäuern der wässerigen Lösung der Schmelze die entsprechende Phenoxyessigsäure sich schön kristallinisch ausschied, bildeten sich bei Anwendung der Fraktionen nur dicke Tropfen von unverändertem Oel. Also sprach auch diese Reaktion gegen die Anwesenheit von Phenolen.

Aus all diesen verschiedenen Versuchen darf wohl mit hinreichender Sicherheit auf die Abwesenheit, zum mindesten auf das Nichtvorhandensein nennenswerter Mengen von Phenolen geschlossen werden.

Beweis für das Vorhandensein von Carboxyl in Form der Laktongruppe.

Die Löslichkeit in Lauge ist ein kennzeichnendes Merkmal sämtlicher Fraktionen. Dass der Lösungsvorgang auf Salzbildung beruht und zwar mit einer Gruppe, deren Acidität vielmehr für Carboxyl als für Phenolhydroxyl spricht, konnte durch T i t r a t i o n bewiesen werden.

Je etwa 0,25 g verschiedener Fraktionen wurden in je 40 ccm 1/10 normaler Natronlauge gelöst. Dabei konnte die Beobachtung gemacht werden, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit steigendem Siedepunkte abnahm. Die

---

1) Journ.f.prakt.Chem. 113, 153 (1926).

höher siedenden Fraktionen mussten längere Zeit kräftig mit der Lauge geschüttelt und eventuell noch leicht erwärmt werden, um völlig blanke Lösung zu bewirken. Dann wurde mit 1/10 normaler Salzsäure in der Kälte unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator die überschüssige Natronlauge zurücktitriert. Dabei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass noch v o r Erreichen des Neutralpunktes eine emulsionartige Trübung durch wiederausgeschiedenes Oel eintrat. Auch auf diese Eigentümlichkeit wird noch zurückzukommen sein.

Dass also bei der Lösung der Oele in Lauge tatsächlich eine Salzbildung vor sich geht, stand damit ausser Zweifel und zwar spricht die Tatsache der Titrierbarkeit bei scharfem Indikatorumschlag für Carboxylgruppen und gegen phenolisches Hydroxyl (auch gegen Enolformen). Die einfachen Phenole haben ja einen so schwach sauren Charakter, dass sie sich nicht in dieser Weise titrieren lassen. Wie ein vergleichsweise angestellter Versuch zeigte, wird beim Zurücktitrieren einer Lösung von m-Kresol in 1/10 normaler Natronlauge mit Säure unter Anwendung von Phenolphtalein eine der ganzen zur Lösung angewendeten Lauge entsprechende Säuremenge verbraucht.

Spricht nun das Verhalten des laugelöslichen Oeles i n S a l z f o r m für die Anwesenheit von Carboxyl als salzbildende Gruppe, so war es auffallend, dass das freie Oel in Natriumcarbonatlösung völlig unlöslich ist. Fast alle Carbonsäuren sind stärker als die Kohlensäure und machen diese daher aus ihren Alkaliverbindungen frei. Lediglich in manchen aliphatischen Aminosäuren ist durch die Aminogruppe der Säurecharakter der Carboxylgruppe so verdeckt, dass diese sogar neutral reagieren. Diese Möglichkeit kommt aber hier nicht in

Frage, da das Oel, wie eine sorgfältige Prüfung zeigte, und wie es auch seine Herstellungsweise aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht anders erwarten lässt, vollständig Stickstoff-frei ist. Es besteht also nur die andere Möglichkeit, dass das freie laugelösliche Oel die Carboxylgruppe in einer maskierten, inaktiven, neutralen Form enthält, die erst bei der Behandlung mit Lauge in eine aktive, salzbildende und beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder in eine maskierte Form übergeht. Das ist aber eine charakteristische Eigenschaft der Laktone.

Damit erklärt sich auch ohne weiteres die oben erwähnte Erscheinung, dass das Oel zur Lösung in verdünnter Lauge auch bei intensiver Vermischung und grossem Laugenüberschuss mehr oder weniger Z e i t benötigt. Diese Zeitdauer entspricht der Verseifungsgeschwindigkeit der Laktongruppe. Sie ist, wie auch in vorliegendem Falle zu beobachten ist, in hohem Grade von der Konzentration und Temperatur der Lauge abhängig. Die unter sonst gleichen Umständen zu beobachtende Verzögerung des Auflösungsvorganges mit steigendem Siedepunkt der Fraktionen steht mit dem bekannten Sinken der Acidität und der Erschwerung der Esterverseifung mit steigendem Molekulargewicht bei den homologen Fettsäuren in Einklang.

Die Annahme von Laktonen erklärt ferner die beim Titrieren schon vor Erreichung des Neutralpunktes auftretende, oben erwähnte, Trübung durch sich wieder ausscheidendes Oel. Durch das Lösen der Laktone in überschüssiger 1/10 normaler Natronlauge hatte sich oxykarbonsaures Natrium gebildet, das jedoch nur in stark alkalischer Lösung beständig ist. Wird durch das Zurücktitrieren die Alkalität u n t e r die zum Bestehen der Oxysäuresalze unbedingt notwendige Stärke gebracht, welches

Stadium um einen gewissen nicht näher bekannten Betrag v o r dem Neutralpunkt erreicht wird, so zerfallen die Salze durch Hydrolyse. Es bildet sich wieder Natriumhydroxyd zurück und Oxysäure, die sich unter diesen Umständen in Lakton zurückverwandelt und auf den Indikator keinen Einfluss hat. Da diese Reaktion genau wie der umgekehrte Vorgang, das Lösen der Laktone in Lauge, Z e i t beansprucht, ist es trotzdem möglich, beim Zurücktitrieren mit Salzsäure bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïns zu kommen. Doch wird je nach der Geschwindigkeit der Hydrolyse des betreffenden Oxysäuresalzes, sowie nach der Zeit, in der die Titration durchgeführt wird, der Säuremehrverbrauch wechseln. Er wird umso grösser werden, je rascher das Oxysäuresalz hydrolytisch gespalten wird und je länger die Titration dauert.

Tatsächlich konnte die Beobachtung gemacht werden, dass vollständig neutral titrierte Proben nach einigem Stehen sich wieder von selbst rot färbten und neuerdings Säure zur Entfärbung benötigten. Dieser eben auf der langsamen Hydrolyse der Oxysäuresalze beruhende Vorgang musste durch höhere Temperatur beschleunigt werden können. Es wurde deshalb eine neutral titrierte Probe zum Sieden erhitzt, wobei sie sich stark rot färbte. Dann wurde bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïns zurücktitriert und wieder erhitzt, worauf wiederum Rotfärbung erfolgte. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers wurde dieses Verfahren so lange fortgesetzt bis dauernde Rotfärbung eingetreten war, was etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Der Verbrauch an 1/10 normaler Salzsäure entsprach nun völlig der zur Lösung des Oels angewendeten Menge von 1/10 normaler Natronlauge.

Ähnliche Erscheinungen beobachteten schon A.v.BAEYER und V.VILLIGER[1] bei der Titration von Laktonsäuren. H.STOBBE[2] hat diese genauer studiert. Die Laktonsäuren sollten in alkalischer Lösung Salze von Dikarbonsäuren bilden. Auch er fand beim Zurücktitrieren zu wenig Carboxyl. Dagegen konnte er natürlich nicht die oben erwähnte vor Erreichung des Neutralpunktes eintretende Trübung durch wieder zurückgebildetes Lakton beobachten, da die zweite stabile Carboxylgruppe seiner Laktonsäuren auch in ganz schwach alkalischem Medium für restlose Löslichkeit sorgte. Bei seinen Versuchen wurde die neutralisierte Lösung schon nach einigen Sekunden wieder alkalisch. Durch ständiges Nachtitrieren verwandelte er im Verlaufe von 8 Stunden fast die ganze Menge des oxydikarbonsauren Salzes in das Salz der Laktonsäure. Die Versuchstemperatur ist in dieser Arbeit nicht angegeben.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, dass die bei der Titration erhaltenen Werte kein Bild von dem wirklichen Carboxylgehalt geben können. Selbst der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Wert für den Carboxylgehalt muss notwendigerweise niedriger sein, als der tatsächliche. Trotzdem wurde von einer Reihe von Fraktionen der scheinbare Carboxylgehalt bei Zimmertemperatur bestimmt. Dabei wurden folgende Werte gefunden (Tabelle II):

Tabelle II.

Ermittlung des Carboxylgehaltes einiger Fraktionen durch Titration.

Untersuchte Fraktion	Angew. Substanzmenge	Verbrauch an n/10 NaOH ccm	% COOH durch Titration gefunden	% COOH nach der Elementaranalyse berechnet (s.S.30)
3 d	0,2267	0,5699	11,32	20,27
5 c	0,2308	0,6782	13,23	23,20
7 b	0,2125	0,6453	13,67	20,09
8 b	0,2492	0,9184	16,59	22,96
10 b	0,2474	0,9090	16,54	22,96

1) B. 30, 1958 (1897). 2) A. 321, 122 (1902).

Zum Vergleich ist in dieser Tabelle den durch Titration gefundenen Werten für den Carboxylgehalt der Prozentgehalt an Carboxyl gegenübergestellt, wie er sich aus den Ergebnissen der Elementaranalysen, auf die noch zurückzukommen sein wird, beziehungsweise aus dem durch Differenz von 100 % ermittelten Sauerstoffgehalt und aus den zugehörigen Formeln berechnen liess.

Betrachtet man die Differenzen zwischen den Titrationswerten und den aus den Elementaranalysen ermittelten Werten für Carboxyl, so zeigt sich, dass sich die Fehler der Titration mit zunehmendem Siedepunkt der Fraktionen verringern. Dies lässt sich auf folgende Weise erklären: Wie bereits erwähnt, nimmt die Lösungsgeschwindigkeit der Laktone mit zunehmendem Siedepunkt ab, also auch umgekehrt die Geschwindigkeit der Hydrolyse der ihnen entsprechenden Oxysäuresalze in schwach alkalischer Lösung. Je weniger weit aber die Hydrolyse im Verlauf der Titration fortschreiten kann, desto geringer muss der durch sie verursachte Fehler werden. Da die Titrationsgeschwindigkeit immer annähernd die gleiche war, musste sich also der Fehler mit steigendem Siedepunkte verringern.

Über die Art der vorliegenden Laktone.

Von den verschiedenen Laktonen kommen angesichts der hier beobachteten Eigenschaften nur γ-Laktone in Frage. β-Laktone lassen sich aus β-Oxysäuren überhaupt nicht darstellen, δ- und ε-Laktone gehen schon in Gegenwart von Wasser teilweise oder ganz in die Oxysäuren über. Nur die γ-Laktone, deren 5-Ring auch spannungstheoretisch grössere Beständigkeit erwarten lässt, stehen mit den ihnen entsprechenden Oxysäuren derart im Gleichgewicht, dass in sauren Medien dieses völlig und in Was-

ser fast vollständig nach der Seite der Laktone verschoben ist; auch verdünnte Sodalösung bleibt ohne merkbare Einwirkung.

Über die vermutliche Entstehung der Laktone im Isobutyloel.

Wie C.GEISSLER und R.FITTIG[1] gezeigt haben, gehen $\Delta\beta, \gamma$ oder $\Delta\gamma, \delta$ ungesättigte Fettsäuren schon durch Destillation teilweise in die ihnen isomeren Laktone über. Angesichts der Tatsache, dass u n g e s ä t t i g t e S ä u r e n (neben gesättigten, zusammen etwa 20 %) im Gesamtoel als vorhanden nachgewiesen sind, liegt der Gedanke recht nahe, dass die Laktone ursprünglicher ungesättigten Säuren entsprechen, beziehungsweise aus ihnen bei der hohen Bildungstemperatur des Oeles hervorgegangen sind. Man kann annehmen, dass gerade diejenigen ungesättigten Säuren, die gemäss ihrer Struktur ohnehin dazu neigen, die also ihre Aethylenbindung in $\Delta\beta, \gamma$ oder $\Delta\gamma, \delta$ tragen, in Laktone übergegangen sind.

Nachweis von Doppelbindungen bei den Laktonen.

Sämtliche Fraktionen reduzieren in sodaalkalischer Suspension schon in der Kälte verdünnte Kaliumpermanganatlösung sehr stark. Diese Reaktion kann auf ungesättigte Verbindungen hindeuten. Wie jedoch erstmalig N.ZELINSKY und J.ZELIKOW[2] bei ihren Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe beobachteten, beweist die Reduktion schwach alkalischer, verdünnter Permangantlösung nicht immer die Anwesenheit von Doppelbindungen, nämlich dann nicht, wenn, wie sie beim Methyldiaethylmethan nachwie-

---

1) A. 208, 37 (1881).
2) B. 34, 2867 (1901).

sen, ein tertiäres Wasserstoffatom vorhanden ist. Wie eigene Versuche zeigten, trifft diese Behauptung auch bei gesättigten Carbonsäuren mit tertiärem Wasserstoffatom zu. So gab iso-Valeriansäure (von Kahlbaum), eine Capronsäure (Kp. 130,5° 20 mm) und eine Caprylsäure (Kp. 143° 20 mm; beide von Schicht in Aussig) bei Prüfung mit Permanganat Entfärbung. Sämtliche Fraktionen reagieren aber auch momentan mit Bromwasser, eine Reaktion, die mit iso-Säuren nicht eintritt, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass in den Laktonen Aethylengruppen tatsächlich vorhanden sind, unbeschadet der Möglichkeit, dass auch noch tertiäre Wasserstoffatome vorhanden sind.

Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob eine Hydrierung der Laktone möglich ist:

1.) Katalytische Hydrierung: Die Hydrierung mehrerer Fraktionen wurde unter Anwendung verschiedener Katalysatoren (Platinoxyd, Palladiumbariumsulfat, Platinmohr) sowohl in methylalkoholischer, wie in Eisessig-Lösung versucht. Während die höheren Fraktionen überhaupt keinen Wasserstoff aufnahmen, wurde von den unteren Fraktionen zwar Wasserstoff absorbiert, jedoch in keinem ausreichenden Verhältnis zur Menge des angewendeten Oeles, etwa der 8.Teil der zur Sättigung einer Doppelbindung nötigen Menge. Die mit Wasserstoff gesättigten Oele entfärbten Bromwasser nach wie vor.

2.) Natriumamalgam: 5 g von Fraktion 10 b wurden in 200 ccm 3 prozentiger Natronlauge gelöst und mit 400 g 5 prozentigem Natriumamalgam anfangs in der Kälte, später auf dem Wasserbade behandelt. Die Flüssigkeit nahm einen angenehmen, terpenartigen Geruch an. Schliesslich wurde durch Ansäuern das Oel wieder isoliert; das

isolierte Oel zeigte jetzt wieder denselben Geruch und dasselbe Verhalten gegen Bromwasser wie das Ausgangsmaterial.

3.) Jodwasserstoffsäure: 1 g Fraktion 8 d, 2 g roter Phosphor und 10 g rauchende Jodwasserstoffsäure wurden einen Tag am Rückflusskühler gekocht. Die gelbliche Flüssigkeit wurde mit Zinnchlorür von freiem Jod und mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und ausgeaethert. Das isolierte Produkt roch wieder angenehm terpenartig, aber entfärbte Bromwasser noch immer sehr stark.

4.) Zink und Salzsäure: 5 g Fraktion 10 b wurden nach E.CLEMMENSEN[1] mit 75 g in 5-prozentiger Sublimatlösung amalgamiertem, geraspeltem Zink und 25 ccm roher Salzsäure (1:1) 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Wenn auch der Hauptanteil des Oeles oben auf der Säure eine Schicht bildete, hatte sich doch in der heissen Flüssigkeit soviel gelöst, dass durch ständigen Austausch der gelösten mit den ungelösten Anteilen eine Reduktion des Gesamtöles im Bereiche der Möglichkeit lag. Nach Schluss der Operation wurde ausgeäthert und isoliert. Das erhaltene Produkt verhielt sich gegen Natronlauge und gegen Bromwasser wie das Ausgangsmaterial.

Ein durchaus sicherer Entscheid, ob Doppelbindungen in den Laktonen vorhanden sind, konnte demnach nicht gegeben werden. Für die Anwesenheit von Doppelbindungen spricht die starke Entfärbung von Bromwasser durch die Fraktionen. Die Entfärbung von Permanganat ist aus den angegebenen Gründen nicht beweisend. Gegen

---

1) B. 46, 1837-43 (1913).

die Anwesenheit von Doppelbindungen spricht die Tatsache, dass es nur in verschwindendem Maße gelang auf verschiedenste Art und Weise die Laktone zu hydrieren. Allerdings ist eine ganze Reihe von Fällen bekannt[1], bei denen eine Hydrierung schlecht oder gar nicht gelingt, wenn sich nämlich in der Nachbarschaft der zu hydrierenden Gruppe grössere Seitenketten abzweigen (sterische Hinderung), was bei den vorliegenden Laktonen durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt.

Elementaranalysen.

Nachdem durch vorstehende Versuche ermittelt worden war, dass die laugelöslichen Anteile des Isobutyloeles der Körperklasse der Laktone angehören, konnte die Elementaranalyse eine genauere Kennzeichnung liefern. Von den 5 Unterfraktionen (siehe Tabelle der Fraktionen)[2] wurde jeweils die stärkste Fraktion analysiert. Es wurden dabei folgende Werte erhalten:

Fraktion 3 d Siedepunkt 109-110° (12 mm).

a. 0,1175 g Substanz: 0,3249 g CO_2 + 0,1038 g H_2O

b. 0,1005 g " : 0,2784 g CO_2 + 0,0887 g H_2O

		C	H	O
Gefunden:	a.	75,41	9,89	14,70
	b.	75,55	9,88	14,57
Für $C_{14}H_{22}O_2$ berechnet:		75,62	9,98	14,40

Molekulargewicht für $C_{14}H_{22}O_2$ berechnet: 222

" " gefunden : 145.

---

1) G.VAVON u. D.IWANOFF, C.r. 177, 453-56; C.1923, III. 1149.
G.VAVON u. A.COUDERC, Bull.soc.chim.Belg. 36, 57-63; C. 1927, I, 2998.

2) Seite 17.

Fraktion 5 c Siedepunkt 112-114° (12 mm).

a. 0,1540 g Substanz: 0,4210 g CO_2 0,1338 g H_2O

b. 0,1291 g " : 0,3519 g CO_2 0,1138 g H_2O

		C	H	O
Gefunden:	a.	74,56	9,72	15,72
	b.	74,34	9,86	15,80
Für $C_{12}H_{18}O_2$ berechnet:		74,23	9,28	16,49

Molekulargewicht für $C_{12}H_{18}O_2$ berechnet: 194

" " gefunden : 152.

Fraktion 7 b Siedepunkt 112-114° (11,5 mm).

a. 0,1000 g Substanz: 0,2734 g CO_2 0,1010 g H_2O

b. 0,1147 g " : 0,3139 g CO_2 0,1172 g H_2O

		C	H	O
Gefunden:	a.	74,56	11,30	14,14
	b.	74,64	11,43	13,93
Für $C_{14}H_{24}O_2$ berechnet:		75,00	10,71	14,29

Molekulargewicht für $C_{14}H_{24}O_2$ berechnet : 224

" " gefunden " 165.

Fraktion 8 b Siedepunkt 117-121° (11,5 mm)

a. 0,1027 g Substanz: 0,2781 g CO_2 0,0994 g H_2O

b. 0,1074 g " " 0,2901 g CO_2 0,1040 g H_2O

		C	H	O
Gefunden:	a.	73,85	10,83	15,32
	b.	73,67	10,84	15,49
Für $C_{12}H_{20}O_2$ berechnet:		73,41	10,28	16,32

Molekulargewicht für $C_{12}H_{20}O_2$ berechnet: 196

" " gefunden : 171.

Fraktion 10 b Siedepunkt 129-134° (11,5 mm).

a. 0,0905 g Substanz: 0,2456 g CO_2 0,0853 g H_2O

b. 0,0901 g " : 0,2442 g CO_2 0,0847 g H_2O

		C	H	O
Gefunden:	a.	74,01	10,55	15,44
	b.	73,92	10,52	15,56
Für $C_{12}H_{20}O_2$ berechnet:		73,41	10,28	16,32

Molekulargewicht für $C_{12}H_{20}O_2$ berechnet: 196

" " gefunden : 173.

Bei der Bewertung der Analysenresultate ist zu beachten, dass die untersuchten Fraktionen nicht zweifelsfrei einheitlich sind; so konnten in den Fraktionen 3 d und 5 c, wie später noch gesondert behandelt werden wird, Beimengungen von Phenolen, wenn auch nur in geringer Menge, nachgewiesen werden. Durch fraktionierte Destillation konnte aber eine bessere Reinigung nicht erreicht werden. Diese Schwierigkeit, die einzelnen Laktone durch fraktionierte Destillation scharf zu trennen, zeigt sich auch bei den Untersuchungen von H.PRINGSHEIM und A.SCHREIBER über die Laktone im Acetonoel[1].

Bei der Berechnung der Formeln aus den Resultaten der Elementar-Analysen war angenommen worden, dass reine Laktone vorliegen, die 2 Atome Sauerstoff enthalten. Wie oben erwähnt, besitzen sämtliche Laktone wahrscheinlich Doppelbindungen, die gefundenen Formeln verlangen ebenfalls jeweils 1 oder 2 Doppelbindungen. Dass die niedriger siedenden Fraktionen 3 d und 7 b ein Kohlenstoffatom mehr erfordern, wie

---

1) Cellulosechemie 8, 58 (1927).

die höher siedenden Fraktionen 8 b bezw. 10 b, und dass ferner die Fraktionen 8 b und 10 b, obwohl sie verschiedene Siedeintervalle aufweisen, doch dieselbe Formel berechnen lassen, könnte in einer verschieden starken Verzweigung des Molekülbaues begründet sein, selbstverständlich aber auch in durch Destillation nicht entfernbaren Beimengungen. Als solche nicht feststellbare und nicht trennbare Beimengungen könnten trotz der eingehenden Reinigung noch Teile des Neutraloeles, vielleicht Kohlenwasserstoffe, vorhanden sein, die nicht nur bei der Behandlung mit Lauge, sondern auch bei der fraktionierten Destillation und auch bei den übrigen Operationen von den oeligen Laktonen mitgeführt werden.

Sicher sind solche Beimengungen auch dafür verantwortlich, dass die Molekulargewichte, die in 1-prozentiger Benzollösung durch Gefrierpunktserniedrigung gefunden wurden, durchgehend nicht mit den aus den Elementaranalysen berechneten übereinstimmen und zwar niedriger gefunden werden. Nimmt man die so erhaltenen Molekulargewichte als Berechnungsbasis an, so käme man zu Formeln, die nur etwa 1,5 Sauerstoffatome enthalten. Da die Laktone aber 2 Atome Sauerstoff besitzen müssen, wäre es denkbar, dass die vorliegenden Laktone tatsächlich nur 8-10 Kohlenstoffatome enthalten, was Molekulargewichten von 140-168 entspricht, und der aus den Elementaranalysen hervorgehende Mehrgehalt an C und H auf die Rechnung von Kohlenwasserstoffen von ähnlichem Molekulargewicht zu setzen ist. Nimmt man zum Beispiel an, dass ein Lakton der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ mit dem Molekulargewicht 168 und der prozentischen Zusammensetzung C 71,4 , H 9,5 , O 19,1 zu 20 % mit einem Kohlenwasserstoff

der Formel $C_{12}H_{26}$ gemischt ist, so bleibt das tatsächliche Molekulargewicht fast unverändert; das Gemisch zeigt jedoch folgende prozentuale Zusammensetzung: C 74,3 , H 10,5 , O 15,2 , die als reines Lakton aufgefasst, ein Molekulargewicht von 210 berechnen liesse.

Eine Identifizierung der Fraktionen mit bestimmten chemischen Verbindungen ist also einstweilen noch nicht möglich.

Oxydationsversuche.

Um die Konstitution der vorliegenden Laktone weiter aufzuklären, wurde versucht durch oxydativen Abbau leichter definierbare Spaltstücke zu bekommen.

a) Einwirkung von Kaliumpermanganat: Es wurden 3 mal je 3 g von Fraktion 7 d und 7 e in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt, 5 g Magnesiumsulfat zugegeben, um dauernd die neutrale Reaktion der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten und durch tropfenweise Zugabe von Permanganatlösung unter ständigem Rühren oxydiert. Beim ersten der drei Parallelversuche wurde unter Kühlung durch Kältemischung, beim zweiten bei Zimmertemperatur und beim dritten unter Erwärmen auf dem Wasserbade gearbeitet. Die Oxydation wurde jeweils als beendigt angesehen, wenn die violette Farbe des Permanganats, beobachtet durch Tüpfelprobe mit der von Braunstein getrübten Flüssigkeit, bestehen blieb. Dann wurde durch tropfenweise Zugabe von wässeriger schwefliger Säure unter Rühren entfärbt. In allen drei Fällen hatte sich ein gelbes, harziges Oel gebildet. Bei der bei Zimmertemperatur oxydierten Probe konntem in einem Falle in dem gelben Oele rote Kriställchen sus-

pendiert beobachtet werden. Beim Versuche diese zu isolieren gingen sie in Lösung und konnten nicht wieder zur Abscheidung gebracht werden. Die Entstehung dieser Kristalle konnte auch bei einer Wiederholung des Versuches nicht mehr beobachtet werden. Aus dem Harz selbst liess sich durch Behandlung mit Lösungsmitteln auf keine Weise ein kristallisiertes Produkt gewinnen.

Dasselbe undefinierbare Harz wurde auch bei einem weiteren Oxydationsversuch in aetzalkalischer Lösung erhalten. In der wässerigen Flüssigkeit konnten aliphatische Säuren als Spaltstücke nicht nachgewiesen werden.

Wie diese Versuche zeigen, greift das Oxydationsmittel verhältnismässig leicht an, anscheinend nicht an einer Doppelbindung unter Sprengung derselben, sondern eher vielleicht an einem tertiären Wasserstoffatom einer C-Verzweigung, scheint aber nicht in normaler Weise dort zunächst eine Hydroxylgruppe[1] zu bilden, sondern es findet offenbar eine D e h y d r i e r u n g unter Bildung eines zur Verharzung neigenden, g e l b e n Produktes statt, das sich in der Molekulargrösse nicht wesentlich vom Ausgangsmaterial unterscheidet, jedenfalls nicht kleiner, aber gegen weiteren Abbau recht widerstandsfähig ist. Diese Ansicht wird durch die nachfolgend beschriebene Oxydation mit Bleidioxyd gestützt.

b) Einwirkung von Bleidioxyd: Nun wurde versucht mit einem wesentlich milder wirkenden Oxydationsmittel zu arbeiten, nämlich mit Bleidioxyd in indifferentem Medium.

Von den Hauptfraktionen 2-10 wurde je eine Menge von etwa 0,5 g in 5 ccm Aether gelöst und mit

---

1) R.MEYER, A. 219, 240 (1883).

etwa 1 g Bleidioxyd unter öfterem Umschütteln 1 Tag lang behandelt. Die erst fast farblose Lösung färbte sich intensiv g o l d g e l b und nahm einen intensiven vom ursprünglich teerartigen total verschiedenen, angenehm k o k o s n u s s a r t i g e n G e r u c h an. Beim Abfiltrieren der Lösung vom Bleischlamm und Eindampfen hinterblieb das Reaktionsprodukt als dunkelgelbes Harz, aus dem durch Behandeln mit anderen organischen Lösungsmitteln kein kristallisierter Körper gewonnen werden konnte. Durch wässerige Alkalien wird das Produkt zersetzt, wobei unter Zerstörung der gelben Farbe (s.u.) teils unlösliche klebrig-feste Stoffe entstehen, während daneben auch Anteile in Lösung gehen.

Der gelbe Körper ist offenbar dasselbe Produkt, welches in unreinerer, zum Teil schon zersetzter Form auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wird.

Die ursprüngliche, vom Bleidioxyd abfiltrierte, gelbe, aetherische Lösung gibt folgende Reaktionen: Schüttelt man die Lösung mit verdünnter, wässeriger Zinnchlorürlösung oder schwefliger Säure durch, so tritt momentan Entfärbung ein unter Zurückverwandlung in das ursprüngliche Oel. Auch der Geruch ist wieder der des Ausgangsmaterials. Beim Durchschütteln der gelben aetherischen Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge löst sich in dieser ein intensiv violettes Natriumsalz. Die Farbe bleibt jedoch nur kurze Zeit bestehen.

Die Entstehungsweise mit Bleidioxyd in indifferenter Lösung und die Reaktionen, besonders die mit Reduktionsmitteln, deuten mit Sicherheit darauf hin, dass in den gelben Lösungen D e h y d r i e r u n g s p r o -

d u k t e d e r L a k t o n e , die zu diesen noch in ganz naher konstitütioneller Beziehung stehen, vorliegen. Das Verhalten des gelben Produktes erinnert an die Eigenschaften von Chinonen.

c) Einwirkung von Salpetersäure: 1 g Fraktion 7 c wurde mit 3 g Salpetersäure (spec.Gew. 1,40) versetzt und 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Am Anfang bildeten sich reichlich rote Dämpfe von Stickoxyd. Allmählich löste sich das Oel vollständig auf. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sie sich stark trübte. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert und aus dem Extrakt durch Verdampfen des Aethers ein gelbes Harz gewonnen, das sich in Lauge mit gelbroter Farbe löste, sich aber nicht weiter reinigen liess und so eine Identifizierung unmöglich machte.

d) Kalischmelze: Nachdem vorstehende Oxydationsversuche für die Konstitutionsaufklärung keinen brauchbaren Dienst geleistet hatten, wurde zu einem noch energischer wirkenden Mittel gegriffen, nämlich zur Kalischmelze. Da hiebei, wie Vorversuche zeigten, in grösserem Maßstabe gearbeitet werden musste, wurde hiezu gereinigtes, laugelösliches Oel als Ganzes benutzt, wie es auch zur Fraktionierung verwendet worden war.

30 g Oel wurden mit 10 g Wasser und 150 g gepulvertem Aetzkali in einem etwa 1 Liter fassenden, eisernen Topf langsam unter ständigem Rühren zum Schmelzen erhitzt. Von 150-220° entweichen weisse Dämpfe, dann beginnt eine ziemlich heftige Kohlendioxydentwicklung, wobei sich die oben schwimmende, anfangs violette, dann braune Schicht langsam im Aetzkali löst. Bei 320° lässt die Gasentwicklung

deutlich nach und die Schmelze befindet sich in ruhigem Sieden. Nun wurde erkalten gelassen, dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende braune Oel wurde mit überschüssiger Natriumbikarbonatlösung behandelt, in der sich unter Aufbrausen ein grosser Teil löste. Es hatten sich also aus den Laktonen bei der Kalischmelze nicht mehr der Laktonisierung fähige K a r b o n s ä u r e n gebildet. Der nicht lösliche Teil des Oeles, unveränderte Laktone, wurde durch Abblasen mit Wasserdampf völlig entfernt und dann die Karbonatlösung klar filtriert. Durch Ansäuern mit Salzsäure, Abblasen mit Wasserdampf, Ausaethern des Destillates und Abdampfen des Aethers konnten 4 g Säuren in Form eines hellgelben, intensiv etwa nach Buttersäure riechenden Oeles gewonnen werden. Durch Destillation konnten 2 g einer bei 183-184° (720 mm) konstant siedenden Fraktion gewonnen werden. Davon wurde eine Mikroelementaranalyse gemacht, die folgende Werte ergab:

4,180 mg Substanz: 9,475 mg CO_2 ; 3,960 mg H_2O

Gefunden : C 61,82 ; H 10,60 ; O 27,58

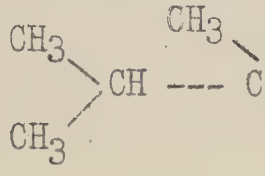
Für $C_6H_{12}O_2$ berechnet : C 62,02 ; H 10,42 ; O 27,56

Molekulargewicht für $C_6H_{12}O_2$ berechnet: 116

" " gefunden : 110.

Es handelt sich also nach diesen Werten um eine gesättigte, aliphatische Säure mit 6 Kohlenstoffatomen. Das Produkt zeigte mit Bromwasser keine Entfärbung. Da aber Permanganat immer noch stark reduziert wurde, war anzunehmen, dass mindestens e i n tertiäres Wasserstoffatom anwesend war. Nach dem Siedepunkt zu

schliessen, dürfte die von A.W.CROSSLEY und W.H.PERKIN[1] bei der Kalischmelze von Kamphersäure erhaltene M e t h y l i s o p r o p y l e s s i g s ä u r e



vorliegen.

Es ist bemerkenswert, dass obige durch Kalischmelze aus den Laktonen erhaltene Säure mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung noch starke R o t f ä r b u n g gibt. Übrigens zeigte ein von anderer Seite (Schicht) stammendes Capronsäurepräparat (Kp. 130,5° 20 mm) ebenfalls Kupplungsreaktion, wenn auch eine mehr gelborange Färbung erhalten wurde.

Die Bildung der Säure aus den Laktonen durch Kalischmelze ist wohl so zu erklären, dass von den durch Aufspaltung der Laktone zunächst sich bildenden Oxycarbonsäuresalzen durch die stark oxydierende Wirkung der Kalischmelze ein Kohlenstoffatom nach dem andern abgesprengt wird, bis eben das Kaliumsalz der Methylisopropylessigsäure übrig bleibt, das ja, wie erwähnt, gegen Kalischmelze beständig ist. Es ist deshalb anzunehmen, dass unter den vorliegenden Laktonen solche sind, die 3 Methylgruppen in α, α und β-Stellung aufweisen.

Veresterungsversuche.

Die den Laktonen entsprechenden Oxysäuren müssten sich auch bei geeigneter Behandlung in Ester überführen lassen, die zur weiteren Kenntnis der Verbindungen beitragen konnten. Es war zu erwarten, dass der gewöhnliche Weg der Veresterung freier Carbonsäuren

---

1) Chem.Soc. 73, 16 (1898).

mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure hier ungangbar sein würde, weil in saurer Lösung die Oxysäuren quantitativ als Laktone vorliegen, die mit dem Alkohol nicht reagieren können. Trotzdem wurde ein dahingehender Versuch unternommen, da sein negativer Ausfall gleichzeitig als indirekter Beweis der Laktonstruktur gebucht werden konnte:

a) Versuch der Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure: 4,5 g Fraktion 8 b wurden in 20 g trockenem Methylalkohol gelöst, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und 6 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegeben, die freie Säure durch Soda neutralisiert, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und isoliert. Es hinterblieben 4,5 g Oel. Dieses wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 235° über, roch wie das Ausgangsprodukt und löste sich wie dieses nach einigem Schütteln vollständig in verdünnter Lauge. Eine Elementaranalyse ergab annähernd dieselben Werte wie für 8 b. Ein Ester hatte sich also nicht gebildet.

b) Veresterung mit Dimethylsulfat: 15 g von Fraktion 8 b wurden in 30 g Dimethylsulfat gelöst, auf dem Wasserbad auf etwa 60° erwärmt und nach und nach 30 prozentige Kalilauge unter Umschütteln zugegeben, solange bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte. Es zeigte sich eine auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht von E s t e r . Dieser wurde mit Aether aufgenommen, die Aetherlösung mit verdünnter Soda und Wasser gewaschen und der Ester durch Vertreiben des Lösungsmittels isoliert. Die Ausbeute betrug 4,5 g. Die alkalische Flüssigkeit schied beim

Ansäuern 7,5 g Oel aus, das seinen Eigenschaften nach Ausgangsmaterial darstellte.

Durch in derselben Weise durchgeführtes 3-maliges Methylieren konnte schliesslich das gesamte Lakton in den Oxysäuremethylester übergeführt werden. Der Ester erwies sich beim Schütteln mit 5-prozentiger Lauge und selbst bei kurzem Kochen mit 20-prozentiger heisser Natronlauge als alkaliunlöslich.

Der Ester entfärbt Bromwasser und Permanganatlösung ebenso wie das angewendete Lakton. In Lauge suspendiert gibt der Ester mit Diazobenzolsulfosäure dieselbe Rotfärbung wie die Laktone und wie die durch oxydativen Abbau mittels Kalischmelze aus den Laktonen entstandenen Säuren. Dies spricht dafür, dass auch hier dieselben, wenn auch noch unbekannten, reaktionsfähigen Gruppen enthalten sind.

Der Ester wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen und ging dabei zwischen 220 und 240° (720 mm) über. Von der stärksten Fraktion 225-230° wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, die folgende Werte ergab:

a) 0,0836 g Substanz: 0,2108 g CO_2 0,0829 g H_2O

b) 0,0855 g " : 0,2150 g CO_2 0,0839 g H_2O

		C	H	O
Gefunden:	a)	68,77	11,10	20,13
	b)	68,58	10,98	20,44
Für $C_{13}H_{24}O_3$ berechnet		68,42	10,53	21,05

Molekulargewicht für $C_{13}H_{24}O_3$ berechnet: 228

" " gefunden : 190.

Aus diesen Werten lässt sich folgender Schluss ziehen: Nimmt man die Fraktion 8 b als reines Lakton von der Formel $C_{12}H_{20}O_2$ an, so stimmen obige Analysen-

ergebnisse auf den Methylester der dem Lakton entsprechenden Oxysäure. Das gefundene Molekulargewicht von 8 b ist von 171 auf 190 gestiegen. Auch diese Ergebnisse sprechen also für die Annahme, dass Beimengungen von Kohlenwasserstoffen die Laktone bei allen Umwandlungen begleiten.

Wenn auch alkoholisches Hydroxyl von Dimethylsulfat bekanntlich viel schwerer methyliert wird als Carboxyl, so wäre es immerhin möglich gewesen, dass bei der Behandlung der Oxysäuresalze mit Dimethylsulfat nicht nur die Carboxylgruppen, sondern auch die alkoholischen Hydroxylgruppen methyliert worden wären. Obiges Verbrennungsresultat lässt schon darauf schliessen, dass dies nicht der Fall war. Der Methoxykarbonsäureester von $C_{12}H_{20}O_2$ verlangt folgende Werte: 69,36 % C , 10,82 % H und 19,82 % O ; da jedoch aus den erwähnten Gründen die Ergebnisse der Elementaranalyse infolge von Beimengungen kein ganz zutreffendes Bild der Vorgänge bei der Veresterung geben dürften, war es angebracht, durch Verseifung des Esters einen eindeutigen Beweis zu erbringen, dass die alkalische Hydroxylgruppe intakt geblieben war. Wäre nämlich auch sie alkyliert worden, so dürfte die durch Verseifung des Esters sich bildende Methoxysäure nicht mehr die Möglichkeit haben, in ein Lakton überzugehen.

Zwecks Verseifung wurden 25 g des nach der oben erwähnten Methode hergestellten Methylesters mit 1000 ccm 5-prozentiger Natronlauge in häufig erneuerten Portionen zu je 100 ccm 3 Tage lang auf dem Wasserbad behandelt. Nach dieser Zeit war bis auf einen braunen, harzigen Rest alles in Lösung gegangen. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 20 g Oel abgeschieden, die a l l e E i g e n s c h a f t e n d e s A u s g a n g s m a t e r i a l s aufwiesen. Es war damit der Beweis geliefert, dass

sich beim Methylieren der Laktone mit Dimethylsulfat ein reiner Oxysäureester bildet.

Chlorierung der Laktone.

Bei probeweiser Behandlung einer Fraktion mit Phosphorpentachlorid konnte eine deutliche Reaktion unter starker Erwärmung festgestellt werden. Da sie anscheinend ohne Zersetzungen verlief, wurde sie auch in grösserem Maßstabe durchgeführt.

10 g von Fraktion 8 d und 50 g Phosphorpentachlorid wurden 10 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Anfangs entwickelte sich heftig Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten wies das braune Reaktionsprodukt einen ausgesprochen säurechloridartigen Geruch auf. Es war anzunehmen, dass sich ein γ-Chlorkarbonsäurechlorid gebildet hatte. Dieses musste durch vollständige Verseifung wieder in die Oxysäure und damit auch wieder in das ursprüngliche Lakton zurückverwandelt werden können. Eine schonende partielle Verseifung konnte vielleicht zu γ-Chlorkarbonsäure führen.

Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsprodukt zunächst zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids auf Eis gegossen, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung geschüttelt. Die Bikarbonatlösung nahm Chlor auf; sie wurde deshalb immer wieder erneuert, bis nach 3-tägigem Schütteln auf der Mschine mit im ganzen 3 Litern Lösung kein Chlor mehr in der wässerigen Flüssigkeit nachgewiesen werden konnte. Das zurückbleibende, etwas harzige Oel war viel schwerer als das ursprüngliche Lakton, gab keine Reaktion mit Permangat oder Bromwasser und keine Diazoreaktion mehr, enthielt aber noch wesentliche Mengen Chlor, was nur durch Zersetzen

des Oeles mittels rauchender Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Wider Erwarten löste sich das Produkt jedoch auch in N a t r o n l a u g e n i c h t mehr, was dafür spricht, dass durch die Behandlung mit Phosphorpentachlorid das Molekül weitgehend verändert worden war, sich jedenfalls nicht die erwartete β-Chlorkarbonsäure gebildet hatte.

Nachweis von Spuren von Phenolen.

Bei der fraktionierten Destillation der laugelöslichen Oele war es aufgefallen, dass einige der niedrigst siedenden Fraktionen einen typisch kresolartigen Geruch aufwiesen. Trotzdem der Nachweis von phenolischem Hydroxyl bei keiner Fraktion zu erbringen war, war doch immerhin ein Vorhandensein von Phenolen in Spuren möglich, die sich nur durch ihren intensiven Geruch zu erkennen geben. Um hierüber Klarheit zu schaffen, wurden sämtliche Fraktionen mittels einer Reihe von Farbreaktionen auf Phenole geprüft:

a) Reaktionen mit Eisenchlorid: Um die Prüfung auf Phenole mit Eisenchlorid so empfindlich wie möglich zu machen, wurde folgender Weg eingeschlagen: 3 Tropfen des zu untersuchenden Oeles werden in ca.3 ccm Wasser aufgeschlämmt, 1 Tropfen einer 5-prozentigen Eisenchloridlösung zugegeben und sofort geschüttelt. Anwesenheit von Spuren von Phenolen ergibt eine je nach der Art des Phenols verschiedene Färbung, die jedoch nur einige Sekunden andauert, um dann sofort zu verschwinden. Bei der Durchprüfung der Fraktionen in dieser Weise ergab sich folgendes Resultat (siehe auch Tab.III, S.45):

Fast sämtliche Fraktionen von 98-114° (12,5 mm) zeigen Farbreaktion, die höheren dagegen überhaupt nicht. Über die Art der in Spuren vorliegenden Phenole lässt

sich nur soviel sagen, dass es sich dem Geruch nach um Phenol , Kresole oder Xylenole, der entstehenden Farbe nach nur um Kresole oder Xylenole handeln kann.[1]

Tabelle III.

Prüfung der Fraktionen auf Phenole.

Bezeichnung d. Fraktion	Siedegrenzen (11 - 12 mm)	Farbe mit Eisenchlorid	Farbe mit Phtalsäure-anhydrid	Färbungen deuten auf:
2	100 - 105	blassblau	blauviolett	m-Kresol
3 a	- 98	stahlblau	violett	m-Kresol
b	98 - 105	stahlblau	rotviolett	m-Kresol
c	105 - 109	hellblau	weinrot	p-Kresol
d	109 - 110	bläulich	hellweinrot	p-Kresol
e	110 - 113	bläulich	- -	
f	113 - 117	- -	- -	
4	105 - 116	bläulich	hellweinrot	p-Kresol
5 a	- 109	hellblau	violett	p-Kresol
b	109 - 112	- -	- -	
c	112 - 114	- -	- -	
d	114 - 117	- -	- -	
e	117 - 121	- -	- -	
f	121 - 123	- -	- -	
6	117 - 124	- -	- -	
7 a	- 112	bläulich	hellhimbeerrot	1.3 Xylenol (4)
b	112 - 114	bläulich	himbeerrot	
c	114 - 117	- -	- -	
d	117 - 121	- -	- -	
e	121 - 125	- -	- -	
8 a	- 117	- -	- -	
b	117 - 121	- -	- -	
c	121 - 125	- -	- -	
d	125 - 130	- -	- -	
9	125 - 132	- -	- -	
10 a	- 129	- -	- -	
b	129 - 134	- -	- -	
c	131 - 136	- -	- -	

1) Eine Zusammenstellung der Farbreaktionen der Phenole mit Eisenchlorid findet sich bei „Hans MEYER Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen", 1903, S.300.

b) Reaktion mit Phtalsäureanhydrid: Ganz einwandfrei musste der Nachweis der Phenole sein, wenn es gelang, daraus Phtaleïne herzustellen. Zur Prüfung auf Spuren von Phenolen wurde in folgender Weise vorgegangen: 5 Tropfen des zu prüfenden Oeles werden im Reagensglas mit etwa 0,2 g Phtalsäureanhydrid gemischt und dazu 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die sich erwärmende und dabei rot werdende Masse wird über einer Sparflamme so weit vorsichtig erwärmt, bis das Anhydrid ganz gelöst ist. Nach dem Erkalten der Schmelze werden 5 ccm Wasser und 2 ccm 20-prozentige Natronlauge zugegeben. Bei Anwesenheit eines Phenols entsteht eine intensive Farbe, die beim Ansäuern verschwindet und durch Alkalischmachen wieder zum Vorschein gebracht werden kann. Auf diese Reaktion werden sämtliche Fraktionen durchgeprüft.

Auch hier (siehe Tabelle III) ergeben die meisten Fraktionen von 98 - 114° (12,5 mm) Phenolreaktion. Die Reaktion mit Phtalsäureanhydrid erwies sich dabei als annähernd ebenso empfindlich, wie die mit Eisenchlorid, hat aber vor letzterer noch den grossen Vorzug, dass die erhaltenen Färbungen dauernd bestehen bleiben. Zum Vergleich wurden die Phtaleïne der in Betracht kommenden Phenole auf dieselbe Weise hergestellt und es ergaben:

	Siedepunkte	Farbe
Phenol	180°	weinrot
o-Kresol (Dr.Raschig)	190°	rotviolett
m-Kresol (Kahlbaum)	200,5°	violett
p-Kresol (Kahlbaum)	201°	himbeerrot
Roh-Xylenol (Dr.Raschig)	211 - 225°	himbeerrot

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Farbreaktionen, so lässt sich mit einiger Sicherheit annehmen, dass die Fraktionen bis etwa 110° Spuren von Kresolen und die von 110 - 114° Spuren von Xylenolen enthalten. Diese phenolhaltigen Fraktionen machen nur 20 % von der Gesamtmenge der Fraktionen aus.

c) Reaktion mit Phosphormolybdänsäure: Nachdem bereits O.FOLIN und W.DENIS[1] und später N.BEZSSONOFF[2] eine Phosphormolybdänwolframsäure als Reagens für verschiedene Stoffe und auch auf Phenole beschrieben haben, berichtete neuerdings K.BRAUER[3] über die Phosphormolybdänsäure als spezifisches Reagens auf Phenole. Auch mit diesem Reagens werden sämtliche Fraktionen durchgeprüft und zwar in folgender Weise:

2 Tropfen des Oeles werden in 3 ccm Aether gelöst und 1 Tropfen konzentrierte Phosphormolybdänsäurelösung zugegeben; nach kräftigem Umschütteln wurde 1 ccm Ammoniak zugegeben. Dabei wurde gefunden, dass die nach BRAUER beim Ammoniakzusatz auftretende, für Phenole charakteristische Blaufärbung bei sämtlichen Fraktionen auftrat. Da dieses Ergebnis in direktem Widerspruch zu den vorher erwähnten Versuchsergebnissen stand, wurde festzustellen versucht, ob die mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak auftretende Blaufärbung überhaupt ausschliesslich für Phenole charakteristisch ist. Dabei wurde gefunden, dass noch eine ganze Reihe anderer Stoffe z.B. auch der Acetessigester, der Diacet-

---

1) Journ.of Biol.Chem.12, 239-43 (1912); C.1912, II, 1239.

2) C.r. 182, 1223 (1926); C.1926, II, 278.

3) Chem.Ztg. 1926, 553.

bernsteinsäureester, dagegen nicht Malonsäureester diese Reaktion geben. Der positive Ausfall der Phosphormolybdänsäurereaktion mit den Fraktionen ändert also nichts an den bisher gefundenen Ergebnissen.

Die Reaktion mit Phosphormolybdänsäure auf Phenole.

Da es sich, wie eben erwähnt, herausgestellt hat, dass einige Angaben BRAUERs in seiner Abhandlung „T y p i s c h e R e a k t i o n e n a u f P h e n o l e "[1] ergänzungsbedürftig sind, wurden auch seine übrigen Behauptungen einer Nachprüfung unterzogen.

Der Kern der betreffenden Veröffentlichung ist eine Methode, die gestatten soll durch einfache Farbreaktion mit Phosphormolybdänsäure bei mehrwertigen Phenolen die Lage der Hydroxylgruppen zu bestimmen. Zur Ausführung der Nachprüfung wurde die oben angewendete Ausführungsart der Methode beibehalten, die sich nach den von BRAUER gemachten, ungefähren Angaben richtet.

BRAUER beobachtet zunächst die Farbe, die das betreffende Phenol mit Phosphormolybdänsäure allein gibt und dann die Farbe, die durch Zusatz von Ammoniak entsteht. Für die 2-wertigen Phenole macht er folgende Angaben:

	a	b
Brenzkatechin	grün	blau
Hydrochinon	blau	blau
Resorcin	farblos	blau

Dabei ist unter a die entstehende Färbung nach Zusatz von Phosphormolybdänsäure allein, unter b nach weiterer Zugabe von Ammoniak aufgeführt.

---

1) loc.cit.

Bei der Nachprüfung wurde beobachtet, dass die nach Ammoniakzusatz entstehenden Färbungen sich häufig nach kurzer Zeit ändern, um dann erst beständig zu bleiben. Die Resultate waren wie folgt:

	a	b
Brenzkatechin	farblos	blaugrün wird saftgrün
Hydrochinon	blau	saftgrün wird stahlblau
Resorcin	farblos	stahlblau wird farblos

Als Reaktionen der 3-wertigen Phenole gibt BRAUER an:

	a	b
Pyrogallol	grün	blau
Oxyhydrochinon	blau	blau
Phloroglucin	farblos	blau

Die Nachprüfung ergab:

	a	b
Pyrogallol	saftgrün	blaugrün wird braun
Oxyhydrochinon	(nicht untersucht)	
Phloroglucin	farblos	blau bleibt blau

Es besteht somit gar kein Zweifel, dass die Angaben BRAUERs teilweise unrichtig sind. Immerhin bestätigt sich aber, dass an Hand dieser Farbreaktionen eine Unterscheidung der nicht weiter substituierten mehrwertigen Phenole möglich ist.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass alle untersuchten einwertigen Phenole oder Naphtole und auch ihre Homologen (Kresole, Xylenole, Thymol) mit Phosphormolybdänsäure allein farblos bleiben. Erst auf Ammoniakzusatz werden sie damit blau. Nitrophenol gab gar keine Reaktion. Phenolsäuren reagieren verschieden:

	a	b	
Salicylsäure	farblos	farblos	bleibt
Gallussäure	braun	braun	bleibt
(Gallussäuredimethyl-aether)	gelb	grün	wird braun
Alizarinkarbonsäure	grün	grün	wird rotbraun

BRAUER benützt weiter die Bildung eines blauen Farbstoffes mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak sowie die Bildung eines roten Farbstoffes mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung als Gruppenreagens auf sämtliche technisch verwendeten Harze[1]. und hält es deshalb für wahrscheinlich, dass diese phenolisches Hydroxyl enthalten. Wie die vorliegenden Untersuchungen über die alkalilöslichen Anteile des „I s o b u t y l o e l e s" zeigen, ist phenolisches Hydroxyl durchaus nicht notwendig zum Zustandekommen beider Reaktionen. Es konnte auch durch Kochen von Paraldehyd mit Kalilauge ein Aldehydharz hergestellt werden, das beide angegebenen Reaktionen gab.

---

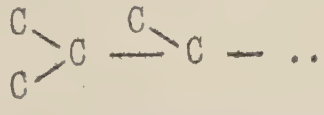
1) Chem.Ztg. 50, 371 (1926).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet das „I s o b u t y l o e l" in drei Teile von verschiedenem Verbindungstypus zu zerlegen, nämlich in etwa 20 % aliphatische Säuren, 40 % nicht näher untersuchtes Neutraloel und 40 % eines in Natronlauge löslichen Anteiles.

Die genauere Untersuchung des in Natronlauge löslichen Anteiles ergab, dass hier neben geringen Mengen von Harzen ein Gemisch von L a k t o n e n vorliegt, das in den niedrig siedenden Teilen ausserdem noch Spuren von K r e s o l e n und X y l e n o l e n enthält. Der näheren Strukturbestimmung der Laktone stehen einstweilen besondere Schwierigkeiten entgegen, da sich aus den Analysen-Resultaten der einzelnen Fraktionen und den gefundenen Molekulargewichten keine einfachen Beziehungen ergaben. Die Fraktionen scheinen noch gewisse Mengen sehr schwer trennbarer Beimengungen, vielleicht Kohlenwasserstoffe, zu enthalten.

Die Laktone besitzen in ihrem Molekül reaktionsfähige Gruppen, nachweisbar durch die Entfärbung sodaalkalischer Permanganatlösung und von Bromwasser und durch die Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäure. Hierfür kommen Aethylenbindungen und labile, an tertiärem C-Atom stehende H-Atome in Frage.

Für das Vorkommen verzweigter Kohlenstoffketten mit der Gruppierung  spricht das Ergebnis der Kalischmelze, welche als Abbauprodukt eine Säure lieferte, deren Analyse auf die bekannte

M e t h y l i s o p r o p y l e s s i g s ä u r e

stimmt.

Die Laktone lassen sich in aetzalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat leicht in die entsprechenden Oxysäuremethylester überführen.

Die Laktone sind nur in geringem Grade hydrierbar, dagegen leicht und reversibel zu gelben, oeligen Oxydationsprodukten d e h y d r i e r b a r .

Die Angaben BRÄUERs über die aus mehrwertigen Phenolen mit Phosphormolybdänsäure entstehenden Farben sind teilweise unrichtig und wurden ergänzt.

LEBENSLAUF.

Ich bin geboren am 3.Mai 1901 in Würzburg als Sohn des Gymnasialprofessors Dr.phil. Dr.jur.h.c. Wilhelm Kalb und seiner Frau Karoline, Tochter des verstorbenen Dekans Joh.Pachelbel zu Würzburg. Kurz nach meiner Geburt verstarb meine Mutter. Mein Vater wurde 1902 nach Nürnberg versetzt, wo ich nach 3 Jahren Volksschule 9 Jahre lang das humanistische Neue Gymnasium besuchte.

Nach Erlangung des Reifezeugnisses im Jahre 1919 wandte ich mich dem Studium der Chemie zu und zwar bezog ich zunächst die Universität zu Erlangen. 2 Semester lang arbeitete ich in dem von Geh.Rat Dr.O.FISCHER geleiteten Universitätslaboratorium. Dazwischen war ich kürzere Zeit als Zeitfreiwilliger bei der Reichswehr tätig. Dann immatrikulierte ich mich an der Universität München, der ich für den ganzen weiteren Verlauf meines Studiums angehörte. Hier studierte ich neben Chemie auch Volkswirtschaft. 2 Semester arbeitete ich zunächst am Laboratorium für angewandte Chemie unter Geh.Rat Dr.Th.PAUL, weiterhin am Chemischen Staatslaboratorium, erst unter Geh.Rat Dr.R.WILLSTÄTTER, später unter Geh.Rat Dr.H.WIELAND. Meine anorganische Ausbildung vollendete ich in der Abteilung von Prof.Dr.W.PRANDTL. Nach Ablegung des ersten Verbandsexamens im W.S.1923/24 arbeitete ich in der organischen Abteilung von Prof.Dr.E.SCHMIDT. Nach Ablegung des zweiten Verbandsexamens begann ich Ende W.S.1925/26 vorliegende Promotionsarbeit, die im Privatlaboratorium von Professor Dr.L.KALB ausgeführt wurde.

Während meiner Studienzeit war ich vielfach als Werkstudent tätig, insbesondere war ich als Chemiker beschäftigt in den Sommerferien 1924 im Untersuchungslaboratorium der „Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg" in Nürnberg, 1925 im Forschungslaboratorium der „Gesellschaft für biochemische Erzeugnisse" in Münschen und 1926 im Versuchslaboratorium der „A.G. für Stickstoffdünger. I.G.Farbenindustrie" in Knapsack bei Köln a.Rh.

Vom W.S. 1925/26 ab widmete ich mich auch noch eingehender den übrigen Fächern der Naturwissenschaften, da ich das Staatsexamen für das Lehramt in Naturwissenschaften abzulegen gedenke.